

## 明 細 書

### 二次元パターニング方法ならびにそれを用いた 電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法

#### 技術分野

この出願の発明は、二次元パターニング方法ならびにそれを用いた電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、微細加工技術や、電気デバイス、半導体デバイス、磁気デバイス等の作製に有用な、感光剤やイオンミリングを使わない二次元パターニングを可能ならしめる新しい二次元パターニング方法、ならびにそれを用いた新しい電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法に関するものである。

#### 背景技術

従来、二次元パターニング技術として、リソグラフィとエッチングの組み合わせが広く知られている。リソグラフィ技術については、感光剤を塗布したのちマスクを利用して光や電子などで感光剤を露光する手法や、収束電子線により感光剤を直接露光する手法が考案されており（たとえば非特許文献 1， 2 参照）、これらのリソグラフィ技術により形成したフォトリジストパターンをマスクとしてエッチングを施し、ウェハ表面に微細な電極や配線などの回路パターンを作製することができる。

また、F I B（Focused Ion Beam：収束イオンビーム）を利用し、直接基板を微細に彫るイオンミリングと呼ばれる手法も存在する（たとえば非特許文献 3， 4， 5 参照）。

非特許文献 1： M. Rothschild and D. J. Ehrlich, J. Vac. Sci. Tech. B 6, 1 (1988)

- ② 非特許文献 2 : A. Heuberger, J. Vac. Sci. Tech. B 6, 107 (1988)
- ③ 非特許文献 3 : R. L. Kubena et al., J. Vac. Sci. Tech. 19, 916 (1981)
- ④ 非特許文献 4 : T. Ishitani et al., Jpn. J. Appl. Phys. 24, L133 (1985)
- ⑤ 非特許文献 5 : P. Sudraud et al., J. Vac. Sci. Tech. B 6, 234 (1988)

#### 発明の開示

しかしながら、リソグラフィ技術およびエッチング技術においては、感光剤、現像液、エッチング液の塗布や、剥離液による感光剤の除去が不可欠であり、これらの工程が加わることによって、感光剤や除去剤などの不純物原子がデバイスに介入し、それによる汚染を避けることが難しいといった問題があった。これに関わる基板表面のクリーニング作業は、パターニングの工程を複雑なものとしている。

また、FIBによるイオンミリングにおいても、使用されるGaなどのイオンによる汚染が避けられない。

そこで、以上のとおりの事情に鑑み、この出願の発明は、感光剤やイオンミリングを使わない二次元パターニングを可能ならしめる新しい二次元パターニング方法、ならびにそれを用いた新しい電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法を提供することを課題としている。

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、基板上に配置したブリスターを電子照射により破壊することで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法を提供する。

第2には、基板上に配置したブリスターをイオン照射により破壊することで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニン

グ方法を提供する。

第3には、基板上に配置したプリスターの上から成膜を行い、成膜した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去することで、未成膜の清浄表面の二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第4には、基板上に配置したプリスターの上から表面反応を施し、反応を施した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去することで、未反応の清浄表面の二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第5には、基板上に配置したプリスターの上から成膜を行い、成膜した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去した後、さらにプリスターにより保護されていた基板表面と保護されていなかった表面との吸着確率の違いを利用して、当該プリスターを破壊し除去した表面に成膜を行うことで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第6には、基板上に配置したプリスターの上から表面反応を施し、反応を施した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去した後、さらにプリスターにより保護されていた基板表面と保護されていなかった表面との反応性の違いを利用して、当該プリスターを破壊し除去した表面に化学反応を施すことで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第7には、前記基板が、シリコン基板または金属基板であることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第8には、水素イオン照射、重水素イオン照射、またはヘリウムイオン照射により、前記プリスターを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第9には、マスクを介してイオン照射することにより、パターン化された配置を持つ前記プリスターを形成することを特徴とする二次元パ

ターニング方法を提供する。

第10には、収束イオンビームを用いて、パターン化された配置を持つ前記プリスターを形成することを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第11には、前記照射イオンが、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ のいずれかであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第12には、前記二次元パターンが、表面構成原子の原子種のパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第13には、前記二次元パターンが、表面より下層の成膜の違いのパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第14には、前記二次元パターンが、電気特性のパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第15には、前記二次元パターンが、反応性のパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第16には、前記二次元パターンが、親和性のパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第17には、前記二次元パターンが、親水性または疎水性のパターンであることを特徴とする二次元パターンニング方法を提供する。

第18には、前記二次元パターンニング方法を用いることを特徴とする電子デバイスの作製方法を提供する。

第19には、前記二次元パターンニング方法を用いることを特徴とする磁気デバイスの作製方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、(a)～(d)は、各々、この出願の発明に従ったプリスターを用いた二次元パターンニングを説明するための図である。

図2は、(a)～(c)は、各々、実際に観測したSEM画像を例示

した写真である。

図 3 は、この出願の発明の別の一実施形態を例示した模式図である。

図 4 は、この出願の発明の別の一実施形態を例示した模式図である。

図 5 は、この出願の発明の別の一実施形態を例示した模式図である。

図 6 は、この出願の発明の別の一実施形態を例示した模式図である。

図 7 は、この出願の発明の別の一実施形態を例示した模式図である。

なお、図中の符号は次のものを示す。

- 1 基板
- 2 気体イオン
- 3 プリスター
- 4 酸化膜
- 5 電子線・イオン
- 6 酸化表面
- 7 清浄表面
- 8 Si
- 9 金属
- 10 蒸着
- 11 異種原子

発明を実施するための最良の形態

図 1 (a) ~ (d) は、この出願の発明に従ったプリスターを用いた二次元パターニングを説明するための図である。この図 1 では便宜上縦方向のスケールを強調して図示している。

まず、シリコン基板や金属基板等の基板 (1) に対し、水素イオンや重水素イオン、ヘリウムイオン等の溶解度の低い気体イオン (2) を注入すると (図 1 (a) 参照)、基板 (1) 内の決まった深さ範囲に気体イオン (2) が溜まり、プリスター (3) と呼ばれるドーム状の膨れが形成される (図 1 (b) 参照)。この基板 (1) を酸素雰囲気と曝すと、

表面に酸化膜（４）が形成される（図１（ｃ）参照）。酸素を廃棄し、酸化膜（４）の上からプリスター（３）に対して電子線またはイオン（５）（以下、電子線・イオン（５）と略する）を照射すると、そのエネルギーを受けたプリスター（３）が酸化膜（４）とともに破壊されて剥離する（図１（ｄ）参照）。プリスター（３）が剥離したところには、清浄な基板（１）の表面が現れる。

以上の一連の作業により、基板表面に酸化表面（６）と局所的な清浄表面（７）の二次元パターンが形成される。

このときの非剥離部の表面つまり酸化表面（６）と剥離部の表面つまり清浄表面（７）との段差は、照射する電子線・イオン（５）の電子種・イオン種、電子エネルギー・イオンエネルギー、および入射角により決まる。剥離部の面積および剥離部の数密度は、電子線・イオン（５）の照射量によって調節できる。

また、マスクを利用して領域を選択してイオン照射を行う、あるいは収束イオンビーム照射を行うことにより、パターン化された配置を持つプリスター（３）を形成し、且つその規則的な剥離を行うことも可能である。

照射するイオン（５）としては、たとえば $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ などを考慮することができる。

次に、実際に行った一観察例について説明する。 $\text{Si}(100)$ 基板に、表面法線から $30^\circ$ の方向から水素イオン $\text{H}^+$ を $1 \times 10^{22} \text{ ions/m}^2$ 照射し、その後、酸素気体雰囲気中に曝してから、走査型オージェ顕微鏡（アルバック・ファイ製SAM680）による観察を行った。図２（ａ）～（ｃ）は、その観察された象を例示したものである。

まず、 $\text{H}^+$ 照射により、数ミクロン程度の大きさのプリスターが形成された。その後、 $5 \text{ keV}$ のエネルギーの電子線を $4 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で１分ほど照射すると、そのエネルギーを受けたプリスターが図２（ａ）に示すように剥離することが観察された（図中「剥離部」参照）。

剥離部の大きさはプリスターの大きさと等しく、数ミクロン程度である。TRIM98シミュレーションコードによる計算から、注入された $H^+$ は0.1ミクロン程度の深さに分布していることが見積もられる。そのため、基板表面と剥離部との段差も0.1ミクロン程度と見積もることができる。

図2(b)にO(KLL)オージェピーク(510 eV)強度を可視化した元素マッピングを、図2(c)にSi(LVV)オージェピーク(96 eV)によるマッピングを示す。基板表面と比べ、剥離部ではOのオージェピークが見られず、強いSiのオージェピークが観察された。基板表面上が均一に酸化されている中に、剥離された部分で、Oと結合していない清浄なSi基板表現が現れていることを示している。基板中のシリコンの不飽和結合を水素終端化が均一な厚さの剥離を可能にすることから、この剥離された表面も水素終端化されている。基板との反応性のないイオンを用いれば、活性なシリコン基板表面を出すことも可能である。このようにして、清浄な環境下で、限りなく平面に近い、つまり凹凸の値で0.1ミクロン程度のSiと $SiO_2$ の二次元パターンが作製されるのである。

応用例として、シリコン基板で二次元パターンを作製し、その表面に蒸着を施すことにより、局所的に3次元の積層構造をもつデバイスの作製も可能である。

たとえば図3に示すように、プリスターを剥離した後にSi(8)を蒸着すると、電気絶縁層である $SiO_2$ を局所的にSiで挟み込んだ構造を作製することができる。これによれば、SOI(Silicon-on-Insulator)構造中に、シリコン薄膜と基板シリコンの電気伝導路を作ることが可能になる。

また、たとえば図4に示すように、蒸着種を金属(9)にすると、MOS(Metal-Oxide-Silicon)トランジスタにおける金属電極のパターンとなる。

さらに、吸着・反応の選択性を利用すれば、つまりプリスターにより保護されていた基板表面と保護されていなかった基板表面との吸着確率または反応性を利用すれば、たとえば図5に示すように、剥離部のみに蒸着(10)を行うことも可能であり、表面上の直接パターニングの有力な手法となり得る。

またさらに、以上のようなシリコン酸化膜の二次元パターニングだけでなく、たとえば図6に示すように、異種原子(11)を蒸着した後に、イオンまたは電子照射を行い、二次元パターンを作製することもできる。

さらには、たとえば図7に示すように、酸化膜(4)を作製した後に異種原子(11)の蒸着を行い、二次元パターンを作製することもできる。

これらのとき(図6および図7)の凹凸も、0.1ミクロン以下に抑えて、限りなく平面に近いパターニングが可能である。

そして、以上のとおりの二次元パターニング方法を利用することで、良好なパターンを持つ電子デバイスや磁気デバイスを作製することができるのである。

もちろん、この出願の発明は以上の実施形態に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能である。たとえば、形成できる二次元パターンとしては、上述のとおり表面構成原子の原子種のパターンや表面より下層の成膜の違いのパターン、電気特性のパターン、さらには親水性や疎水性等の親和性を代表とする反応性のパターンなどが挙げられる。特に親水性や疎水性のパターンには、不純物の残らないこの出願の発明は有用であると言える。

#### 産業上の利用可能性

上記二次元パターニング方法によれば、感光剤やイオンミリングを使わない二次元パターニングを実現することができ、基板材質と成膜の材質、不溶性気体のイオンと電子のみにより、パターン化された微細加工



が可能で、異種原子の介入がないため、不純物による汚染の影響を無くすることができる。

また、イオンエネルギーを調節することにより、エッチングされる深さも調整でき、非常に薄くエッチングを行うことも可能であり、限りなく平面に近い、凹凸の値で0.1ミクロン以下のパターン作製も可能である。

そして、上記電子デバイスの作製方法および磁気デバイスの作製方法によれば、上記のとおりにより優れたパターニングを施した良好な電子デバイスおよび磁気デバイスを作製することができる。

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、感光剤やイオンミリングを使わない二次元パターニングを可能ならしめる新しい二次元パターニング方法、ならびにそれを用いた新しい電子デバイスおよび磁気デバイスの作製方法が提供される。

従来のリソグラフィ技術において不可欠であった薬品などの不純物なしに二次元パターニングを実現することができ、不純物の混入を防ぎ、清浄な環境でのデバイス作製が可能になる。また、感光剤の塗布と除去、およびエッチング工程が省けることから、製造の簡略化によるコスト削減を図ることもできる。工程が減ることにより、全ての作業を一つの真空容器内で済ますことができるようになり、省スペース化にも繋がる。

## 請求の範囲

1. 基板上に配置したプリスターを電子照射により破壊することで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
2. 基板上に配置したプリスターをイオン照射により破壊することで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
3. 基板上に配置したプリスターの上から成膜を行い、成膜した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去することで、未成膜の清浄表面の二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
4. 基板上に配置したプリスターの上から表面反応を施し、反応を施した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去することで、未反応の清浄表面の二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
5. 基板上に配置したプリスターの上から成膜を行い、成膜した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去した後、さらにプリスターにより保護されていた基板表面と保護されていなかった表面との吸着確率の違いを利用して、当該プリスターを破壊し除去した表面に成膜を行うことで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
6. 基板上に配置したプリスターの上から表面反応を施し、反応を施した膜ごとプリスターを電子照射またはイオン照射により破壊し除去した後、さらにプリスターにより保護されていた基板表面と保護されていなかった表面との反応性の違いを利用して、当該プリスターを破壊し除去した表面に化学反応を施すことで、二次元パターンを形成することを特徴とする二次元パターニング方法。
7. 基板が、シリコン基板または金属基板であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターニング方法。

8. 水素イオン照射、重水素イオン照射、またはヘリウムイオン照射により、プリスターを形成することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

9. マスクを介してイオン照射することにより、パターン化された配置を持つプリスターを形成することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

10. 収束イオンビームを用いて、パターン化された配置を持つプリスターを形成することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

11. 照射イオンが、 $\text{Ar}^+$ 、 $\text{Kr}^+$ 、 $\text{Xe}^+$ のいずれかであることを特徴とする請求項2に記載の二次元パターンニング方法。

12. 二次元パターンが、表面構成原子の原子種のパターンであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

13. 二次元パターンが、表面より下層の成膜の違いのパターンであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

14. 二次元パターンが、電気特性のパターンであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

15. 二次元パターンが、反応性のパターンであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二次元パターンニング方法。

16. 二次元パターンが、親和性のパターンであることを特徴とする請求項15に記載の二次元パターンニング方法。

17. 二次元パターンが、親水性または疎水性のパターンであることを特徴とする請求項16に記載の二次元パターンニング方法。

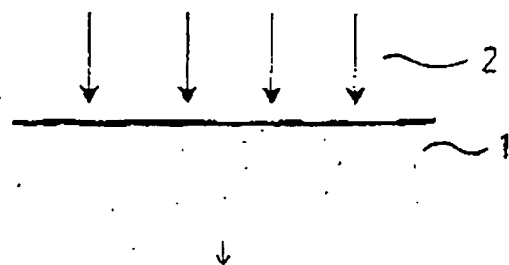
18. 請求項1ないし17のいずれかに記載の二次元パターンニング方法を用いることを特徴とする電子デバイスの作製方法。

19. 請求項1ないし17のいずれかに記載の二次元パターンニング方

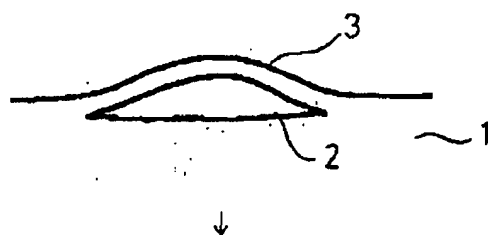
法を用いることを特徴とする磁気デバイスの作製方法。

図 1

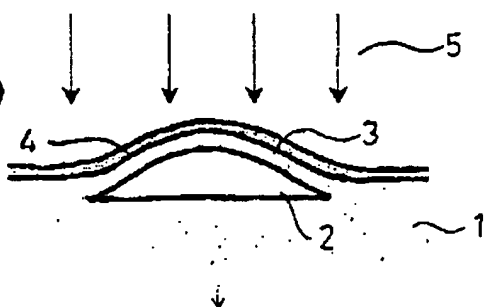
(a)



(b)



(c)



(d)

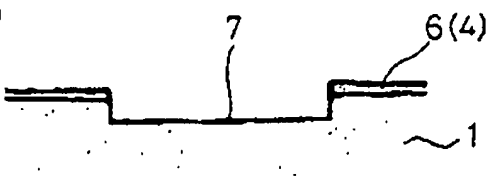


図 2

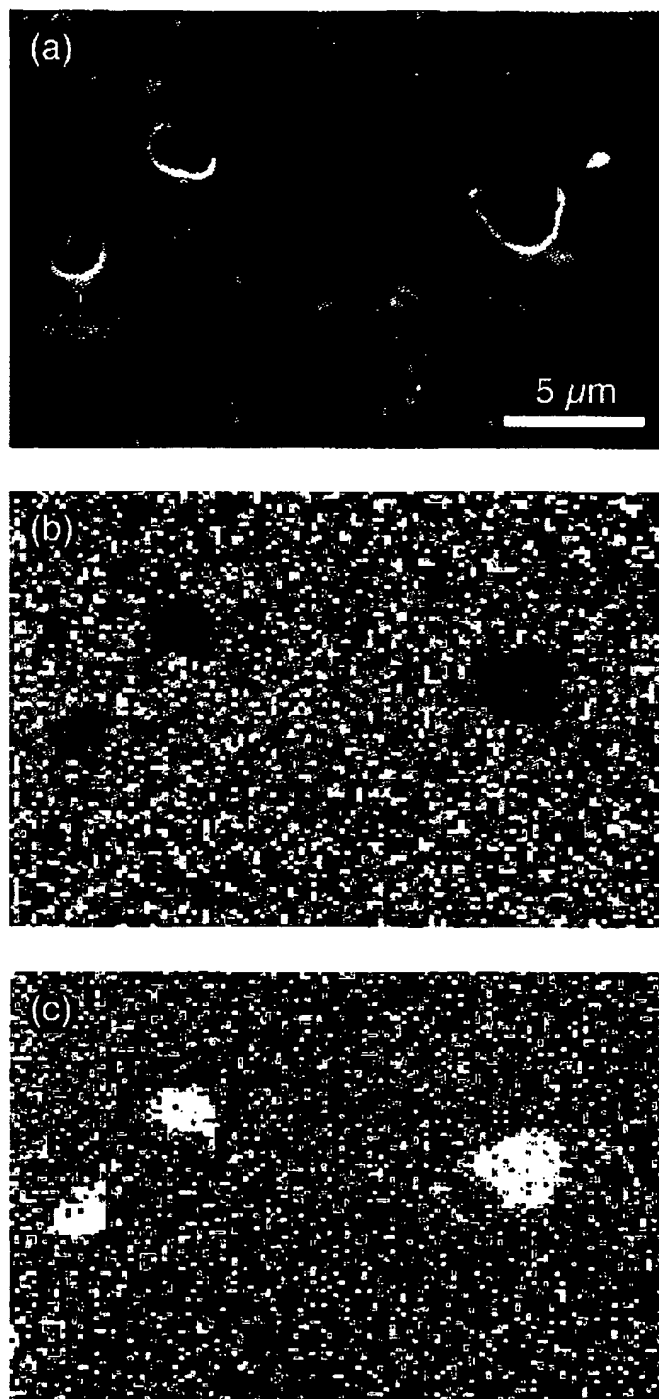


図 3

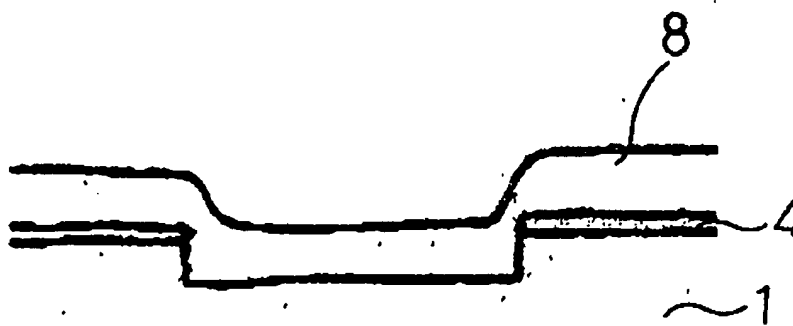


図 4

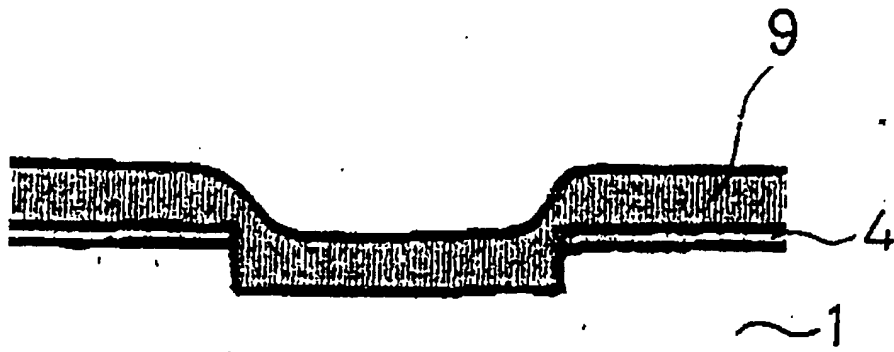
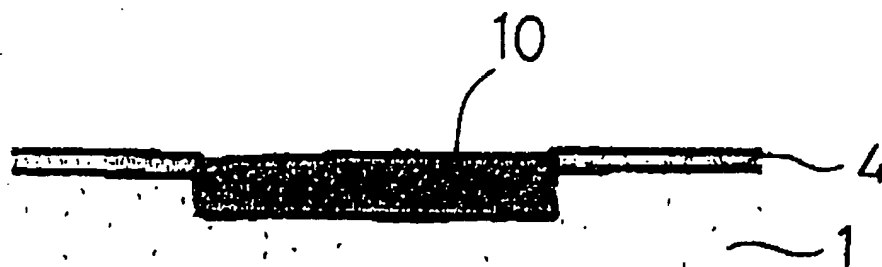
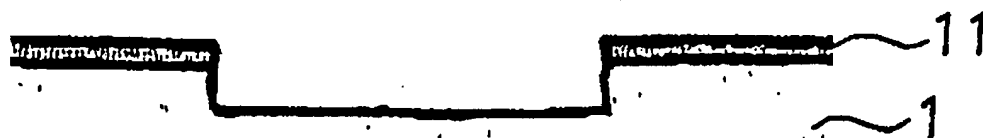




図 5



☒ 6



☒ 7

